

УДК 542.816

**Г.В. Дейниченко**, д-р техн. наук, проф.

**В.О. Захаренко**, д-р техн. наук, проф.

**З.О. Мазняк**, канд. техн. наук, доц.

**О.В. Гафуров**, здобувач

## **ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНОЇ МЕМБРАНИ ПАН-100**

*Розглянуто питання щодо визначення показників пористості ультрафільтраційних мембран. Надано аналіз теоретичних і експериментальних досліджень із визначення структурних характеристик пористості ультрафільтраційної мембрани ПАН-100.*

*Рассмотрен вопрос относительно определения показателей пористости ультрафильтрационных мембран. Представлен анализ теоретических и экспериментальных исследований по определению структурных характеристик пористости ультрафильтрационной мембраны ПАН-100.*

*The question regarding the definition of porosity parameters of ultrafiltration membranes is consider. Provided an analysis of theoretical and experimental studies to determine the structural characteristics of the porosity of the ultrafiltration membrane PAN-100.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Питання щодо здійснення процесів баромембранного розділення, очищення, концентрування або фракціонування харчових розчинів нерозривно пов'язані з використанням певного типу мембран (мікрофільтраційних, ультрафільтраційних або зворотньоосмотичних), які якнайкраще відповідають особливостям процесу, що проводиться, та вимогам, які висуваються до вихідного розчину, а також фільтрату та концентрату. Для цих цілей важливо знати принципи одержання, фізико-хімічні, селективні властивості, структурні особливості мембран, а також їх найоптимальніші галузі застосування [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Напівпроникні ультрафільтраційні мембрани, зокрема типу ПАН, за своєю структурою та методом виготовлення належать до пористих з ізотропною структурою, які отримують із тонких полімерних плівок. У процесі експлуатації таких мембран відбувається швидке зниження проникності внаслідок закупорення пор колоїдними або завислими речовинами, що часто містяться в розчинах, які розділяються. Відповідно до цього постає питання щодо розподілу пор на поверхні УФ-мембрани [2].

**Мета та завдання статті.** Визначення структурних властивостей УФ-мембрани ПАН-100 з використанням методики, яку засновано

на дослідженні масовологообмінних процесів тензометричним методом, із наступним визначенням характеристик пористості матеріалу.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Мембрана – це капілярно-пористе тіло з моноструктурою у вихідному стані та з диференціальною пористістю в робочому стані. Тому загальна пористість ( $\Pi$ ) та диференціальна функція розподілу пористості (ДФРП) капілярів за розмірами  $f(r)$  і є основними структурними характеристиками мембрани, які зумовлюють її проникність  $K$ .

Проникність капілярно-пористих тіл  $B$  у загальному вигляді визначається законом Дарсі [3; 4]:

$$B = \frac{V}{S \cdot \tau} = K \cdot \frac{\Delta P}{\eta \cdot d}, \quad (1)$$

де  $V$  – об'єм рідини, що пройшла через мембрану, м<sup>3</sup>;  $\tau$  – час, протягом якого через зразок пройшла рідина об'єм  $V$ , с;  $S$  – площа мембрани, м<sup>2</sup>;  $\Delta p$  – перепад тиску на обидві сторони мембрани, Па;  $\eta$  – в'язкість рідини, що фільтрується, кПа;  $d$  – товщина мембрани, мм.

Проникність  $K$  мембрани визначається пористою структурою капілярно-пористих тіл і під час теоретичного розгляду буде залежати від вибору моделі для реального тіла. Теоретичний розрахунок, виконаний для капілярно-пористих систем, виходячи з моделі «наскрізних капілярів» із різними радіусами, свідчить, що значення проникності  $K$  може бути записане у вигляді [4]:

$$K = \frac{\Pi \cdot \overline{r^2}}{8}, \quad (2)$$

де  $\overline{r^2}$  – середньоквадратичний радіус пор, мм.

З формули (2) випливає, що для оцінки проникності мембрани необхідно знати пористість мембрани та середньоквадратичний радіус пор  $\overline{r^2}$ .

$$\overline{r^2} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^2 f(r) dr, \quad (3)$$

де  $r_{\min}$  – мінімальний радіус пор, нм;  $r_{\max}$  – максимальний радіус пор, нм;  $f(r)$  – диференціальна функція розподілу пор (ДФРП) за радіусами.

У процесі фільтрації мембрана змінює свої параметри  $\Pi$  і ДФРП безперервно, знижуючи тим самим швидкість фільтрації.

Пористість мембрани (загальна) визначається відношенням об'єму пор  $V_p$  до об'єму мембрани  $V$ :

$$\Pi = \frac{V_p}{V}. \quad (4)$$

Знайти її не складно, наприклад, ваговим способом шляхом поглинання сухою мембраною інертної рідини. Складніше оцінювати середньоквадратичний радіус пор  $\overline{r^2}$ . Для його знаходження необхідно знати вид ДФРП  $f(r)$  і обчислювати інтеграл (3), що пов'язано з певними труднощами, бо для знаходження  $f(r)$  використовують тензометричний метод, що являє собою експериментальне знаходження ізотерм десорбції, а потім їх графічне диференціювання для знаходження ДФРП. Останнє, як відомо, пов'язано зі значною похибкою, що може перевищувати точність знаходження самих ізотерм. Тому увагу дослідників привертає аналітичний метод одержання рівнянь ізотерм сорбції-десорбції, хоча це пов'язано з такими труднощами, як знаходження ДФРП в аналітичному вигляді [5], зокрема з досягненням рівноважної вологості продуктів у разі наближення відносних вологостей повітря до граничних значень. Для знаходження аналітичного вираження ДФРП остання подається у вигляді

$$f(r) = \frac{dV(r, r + dr)}{V_p dr}, \quad (5)$$

де  $dV$  – об'єм мікрокапілярів в інтервалі радіусів  $r, r+dr$ ;  $V_p = \sum_i^n \Delta V_i$  – сумарний (загальний) об'єм мікрокапілярів.

Для опису експериментальних ізотерм десорбції використовували рівняння

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{a \cdot \ln r + b}{r}\right), \quad (6)$$

де  $W_0$  – гігроскопічне значення вологості мембрани, %;  $a$  і  $b$  – постійні величини, які знаходять за експериментальною кривою десорбції.

Якщо продиференціювати рівняння (6), то одержимо для  $f(r)$  наступний вираз:

$$f(r) = \frac{dW}{W_0 \cdot dr} = \frac{b - a + a \cdot \ln r}{r^2} \exp\left(-\frac{a \cdot \ln r + b}{r}\right). \quad (7)$$

Використання рівняння (6) під час відповідного вибору значень параметрів  $a$ ,  $b$ ,  $W_0$  дозволяє знаходити значення рівноважної вологості кривих сорбції-десорбції у всьому діапазоні відносних вологостей повітря, аж до його гігроскопічного значення. Перехід від відносної вологості повітря ( $\varphi$ ) до радіуса ( $r$ ) здійснюється за формулою Кельвіна:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{R \cdot T \cdot \ln \varphi}, \quad (8)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг, Н/м;  $V_0$  – молярний об'єм конденсованої фази, м<sup>3</sup>/моль;  $R$  – газова постійна, Дж/моль;  $T$  – температура, К.

Такий підхід дозволяє легко знаходити аналітичний вираз для ДФР пор, бо постійні, які входять в аналітичний вираз для ізотерм сорбції-десорбції (6), одночасно є й константами рівняння (7), що описує ДФР пор мембрани.

Для проведення дослідження з метою перевірки вищеописаної методики знаходження ДФРП у фільтрувальних мембранах використовували напівпроникну ультрафільтраційну мембрану ПАН-100, що попередньо використовувалася в процесі концентрування нежирної молочної сировини. Процес концентрування проводили за значень тиску  $P = 0,3$  МПа; температури  $t = 20$  °С і тривалості  $\tau = 180$  хв [3]. Для знаходження ізотерм десорбції використовували тензометричний (статистичний) метод [6]. Після ультрафільтраційного концентрування нежирної молочної сировини мембрану висушували фільтрувальним папером, ділили на 4 частини (зразки) і розміщували в ексикаторах зі значеннями відносної вологості повітря  $\varphi_1=0,2$ ;  $\varphi_2=0,4$ ;  $\varphi_3=0,6$ ;  $\varphi_4= 0,9$ . Зважуванням на аналітичних вагах знаходили рівноважні значення вологи в зразках, які наведено в табл. 1. Для знаходження значень вологовмісту зразки висушували в сушильній шафі при  $t = 60...65$  °С до постійної маси.

Таблиця 1 – Значення рівноважної вологості матеріалу мембрани

Температура, К	Відносна вологість повітря $\varphi$ , %				$a$ , нм	$b$ , нм	$W_0$
	20	40	60	90			
293	$\frac{0,0213}{0,0213}$	$\frac{0,0238}{0,0238}$	$\frac{0,0306}{0,0340}$	$\frac{0,0523}{0,0526}$	0,846	1,144	0,071

Примітка. У чисельнику наведено розрахункові значення, у знаменнику – експериментальні дані.

Для знаходження констант  $a$ ,  $b$  і  $W_0$ , які входять до рівняння (6), вибирали три дослідних значення рівноважної вологості за відносної вологості повітря  $\varphi = 0,2; 0,4; 0,9$ . Після підставлення цих значень у рівняння (6) і розв'язання системи отриманих рівнянь знаходили параметри  $a$ ,  $b$  і  $W_0$ , значення яких наведено в табл. 1. Після цього знаходили теоретичне значення при  $\varphi = 0,6$  (верхнє), що відрізняється від експериментального на 11,7% (похибка самого методу  $\delta = 15\%$ ). Якщо використати інші значення  $\varphi$  для знаходження констант  $a$ ,  $b$  і  $W_0$ , наприклад, узяти  $\varphi_1=0,2; \varphi_3=0,6; \varphi_4=0,9$ , то ми одержимо дещо інші значення для констант  $a$ ,  $b$  і  $W_0$ , усереднення яких дозволить знизити розбіжність між теоретичними (розрахунковими) й експериментальними значеннями. Ці розрахунки виконували, використовуючи ПК.

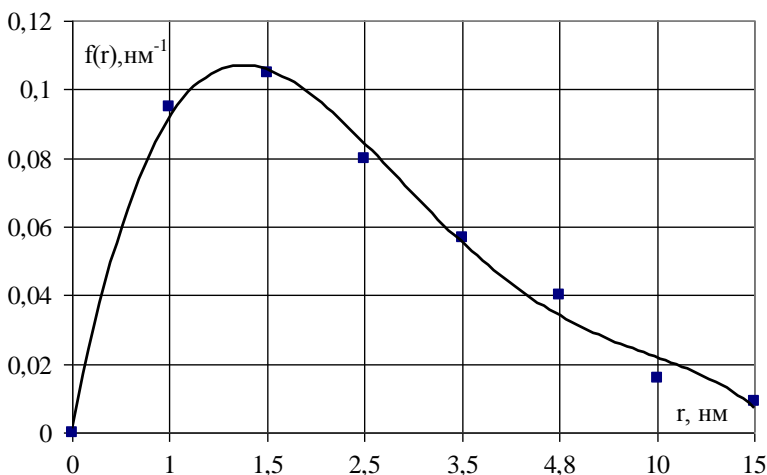
Знайдені значення констант  $a$  і  $b$  надалі використали для побудови ДФР  $f(r)$ . Розрахункові значення  $f(r)$  залежно від радіусів мікрокапілярів для мембрани ПАН-100, отримані за формулою (7), наведено в табл. 2, а графічна залежність  $f(r)$  – на рисунку.

**Таблиця 2 – Розрахункові значення ДФР пор мембрани за радіусами**

$f(r)$ , нм <sup>-1</sup>	0,095	0,105	0,08	0,059	0,042	0,016	0,009
$r$ , нм	1,0	1,5	2,5	3,5	4,8	10	15

Як видно з наведених даних, розмір пор мембрани ПАН-100 має різний характер. З графіка (рис.) видно, що в процесі фільтрації відбувається зменшення кількості великих мікрокапілярів, радіуси яких більше 10 нм, і збільшення кількості капілярів з радіусами пор менше 10 нм. Процес здійснюється плавно, без стрибків, як того й вимагає поділ систем, у яких молекулярна маса розчинних компонентів значно більша молекулярної маси розчинника.

Порівняння ДФР пор різних мембран дозволяє безпосередньо оцінити вплив промислових процесів на швидкість фільтрації, бо зміна пористої структури мембрани відбувається в першу чергу, а утворення шару твердих часточок на поверхні мембрани відбувається після зниження пропускної здатності мембрани. Особливо це актуально, якщо використовувати асиметричні мембрани, які від початку мають ДФР пор, тобто різні розміри мікрокапілярів. Використання таких мембран є перспективним, оскільки в разі вдалого збігу розподілу часточок у суспензії, що фільтрується, із розподілом мікрокапілярів у мембрані умови для ультрафільтрації можуть бути оптимальними.



**Рисунок – ДФР пор ультрафільтраційної мембрани ПАН-100 за радіусами**

Із вищесказаного випливає, що такі загальні характеристики мембран, як продуктивність і селективність, можна прогнозувати через ДФР мікрокапілярів і загальну пористість – вони входять у коефіцієнт проникності (рівняння 2). Це є актуальним, бо практика показує, що сьогодні раціональною є розробка універсальних мембран, які мають широкий спектр радіусів пор і розраховані для використання в умовах значного інтервалу тисків і температур, а також мембран для роботи тільки з одним продуктом [7; 8].

Прогнозувати продуктивність і селективність майбутніх мембран у ході їх розробки також можна через середньоквадратичний радіус мікрокапілярів  $\overline{r^2}$ , що визначається через рівняння ДФР (3), а також через пористість  $\Pi$ , які входять у рівняння коефіцієнта проникності  $K$  (2). Оцінка середньоквадратичного радіуса за формулою (3) для ПАН-100 дає значення  $\overline{r^2} = 18$  нм після ультрафільтрації нежирної молочної сировини.

**Висновки.** Результати проведених досліджень показують, що після ультрафільтраційного концентрування нежирної молочної сировини розміри пор істотно змінюються – спектр радіусів мікрокапілярів зміщується в бік дрібніших радіусів унаслідок осадження часток дис-

першої фази в мікрокапілярах. Отримані експериментальні й розрахункові дані можуть надалі застосовуватися для розгляду структурних характеристик різного типу мембран, що використовуються під час концентрування рідин різного походження, а також розробки нових мембран для надання їм необхідних структурних характеристик: середній радіус пор, середньоквадратичний радіус пор, ДФР пор.

#### *Список літератури*

1. Брык, М. Т. Мембранная технология в пищевой промышленности [Текст] / М. Т. Брык, В. Н. Голубев, А. П. Чагаровский. – К. : Урожай, 1991. – 224 с.
2. Дытнерский, И. Ю. Баромембранные процессы. Теория и расчет [Текст] / И. Ю. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. – 272 с.
3. Дейниченко, Г. В. Ультрафільтраційні процеси та технології раціональної переробки білково-вуглеводної молочної сировини [Текст] / Г. В. Дейниченко, З. О. Мазняк, І. В. Золотухіна. – Х. : Факт, 2008. – 208 с.
4. Захаренко, В. О. Волого- та паропроникність курячих яєць і прогнозування термінів їх зберігання [Текст] / В. О. Захаренко // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць. – Х. : ХДУХТ, 2005. – Вип. 1. – С. 256–265.
5. Пивоваров, П. П. Роль пористості у нормуванні товарознавчих показників харчових продуктів [Текст] / П. П. Пивоваров, В. О. Захаренко // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць. – Х. : ХДУХТ, 2008. – Вип. 2 (8). – С. 481–490.
6. Гинзбург, А. С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов [Текст] / А. С. Гинзбург, И. М. Савина – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.
7. Мембрана из высокомолекулярного органического вещества [Текст] : заявка № 4-27889 Япония, МКИ В01 D69/00, С08 Т9/00; опубл. 84.11.29.
8. Применение микропористой мембраны, состоящей из полимерной подложки и нанесенного на поверхность подложки покрытия из производных полиакриловой или полиметакриловой кислоты для фильтрации пива [Текст] : заявка № 0392395 ЕВП (ЕП), МКИ 5В01 D71/40; опубл. 90.10.17, Бюл. № 42.

Отримано 30.10.2011. ХДУХТ, Харків.

© Г.В. Дейниченко, В.О. Захаренко, З.О. Мазняк, О.В. Гафуров, 2011.